

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 01 DEC 2003

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 1 november 2002 onder nummer 1021805,
ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de vervaardiging van een antiballistisch vormdeel",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 24 november 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een antibalistisch vormdeel waarbij een stapeling wordt gemaakt van kruiselings
5 gelegde monolagen, waarbij elke monolaag unidirectioneel gerichte versterkingsvezels
en ten hoogste 30 gew.% van een kunststof matrixmateriaal bevat, de versterkingsvezels
ultrahoogverstreckte polyethyleenvezels zijn en waarbij de vezelrichting in elke monolaag
een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag waarna de
stapeling bij verhoogde temperatuur wordt geperst onder een gegeven persdruk, met het
10 kenmerk dat, het kunststofmatrixmateriaal een 100% modulus heeft van tenminste 3
MPa en de stapeling wordt geperst bij een persdruk van meer dan 25 MPa en een
temperatuur tussen 125 en 150°C.

WERKWIJZE VOOR DE VERVAARDIGING VAN EEN
ANTIBALLISTISCH VORMDEEL

5

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een antiballistisch vormdeel waarbij een stapeling wordt gemaakt van kruiselings gelegde monolagen, waarbij elke monolaag unidirectioneel gerichte versterkingsvezels en ten hoogste 30 gew.% van een kunststof matrixmateriaal bevat, de versterkingsvezels

10

ultrahoogverstrekte polyethyleenvezels zijn en waarbij de vezelrichting in elke monolaag een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag waarna de stapeling bij verhoogde temperatuur wordt geperst onder een gegeven persdruk.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit EP0833742A1. In

15

EP0833742A1 wordt een werkwijze beschreven voor de vervaardiging van een antiballistisch vormdeel, waarbij een stapeling wordt gemaakt van kruiselings gelegde monolagen, waarbij elke monolaag unidirectioneel gerichte versterkingsvezels en ten hoogste 30 gew.% van een styreen-isopreen-styreen triblokcopolymeer bevat, de versterkingsvezels ultrahoogverstrekte polyethyleenvezels zijn en waarbij de

20

vezelrichting in elke monolaag een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag waarna de stapeling wordt geperst bij een temperatuur tussen 115 en 125°C en een persdruk van ten hoogste 16,5 MPa. Gezien het feit dat ballistische beschermingsmiddelen vaak bij verhoogde temperatuur worden bewaard, of gebruikt worden, bijvoorbeeld bij toepassing in voertuigen, dient de ballistische bescherming ook

25

bij hoge temperatuur gegarandeerd te zijn.

Nadeel van de bekende werkwijze is, dat de specifieke energie absorptie (SEA) voor geweerkogels, zoals AK47, SS109 of 7.62 NATO Ball, van een hiermee vervaardigd vormdeel bij 80°C belangrijk lager is dan bij kamertemperatuur en daardoor in veel gevallen onvoldoende bescherming biedt. Met de SEA wordt bedoeld

30

de energieabsorptie bij inslag van een kogel die het vormdeel met een zodanige snelheid treft dat de waarschijnlijkheid dat het vormdeel gepenetreerd wordt 50% is, gedeeld door de oppervlakte dichtheid (gewicht per m²) van het vormdeel.

Doel van de uitvinding is te voorzien in een werkwijze, welke voorziet in vormdelen die bovengenoemd nadeel niet, of in mindere mate bezitten.

35

Dit doel wordt bereikt doordat het kunststof matrixmateriaal een modulus heeft van ten minste 3 MPa en de stapeling wordt geperst bij een persdruk van meer dan 25 MPa en een temperatuur tussen 125 en 150°C.

Met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen vormdelen worden vervaardigd, waarvan de met een hoge specifieke energieabsorptie bij 80°C, waardoor een goede ballistische bescherming wordt geboden.

5 Met een hoge specifieke energieabsorptie tegen AK47 kogels, wordt, in het gebied van gelaagde antibalistische structuren, in het algemeen bedoeld een SEA van meer dan $100 \text{ Jm}^2/\text{kg}$. De SEA van het vormdeel bereid volgens de werkwijze volgens de uitvinding is bij voorkeur meer dan $120 \text{ Jm}^2/\text{kg}$ en met meer voorkeur meer dan $140 \text{ Jm}^2/\text{kg}$.

10 Met goede ballistische eigenschappen wordt in het hiernavolgende in het bijzonder een hoge SEA tegen geweerkogels zoals AK47, SS109 en 7.62 NATO Ball bedoeld.

Het voordeel van een hoge SEA is dat fragmenten met een bepaalde snelheid gestopt kunnen worden door een laag met een aanzienlijk lager oppervlaktegewicht. Met het oppervlaktegewicht wordt aangeduid het gewicht per m^2 laagoppervlakte. Een laag oppervlaktegewicht is van groot belang voor het verhogen van het draagcomfort, wat naast een goede bescherming het belangrijkste streven is bij het ontwikkelen van nieuwe materialen in antibalistische kleding.

20 Met een monolaag wordt in het kader van deze aanvraag bedoeld een laag van onderling nagenoeg parallel naast elkaar lopende versterkingsvezels, ingebed in een kunststof matrixmateriaal. De term matrixmateriaal betekent een de vezels samenbindend materiaal dat de vezels geheel of gedeeltelijk omhult. Dergelijke monolagen (door de vakman doorgaans aangeduid met "prepregs"), evenals de werkwijzen om een dergelijke monolaag te verkrijgen zijn bijvoorbeeld beschreven in EP 191306 A1 en WO 95/00318 A1. Een monolaag kan bijvoorbeeld worden verkregen door 25 een aantal vezels vanaf een vezelklossenrek over een kam te leiden, waardoor ze in een vlak coplanair en parallel gericht worden, en vervolgens op bekende wijze te impregneren met de kunststof. Hierbij kunnen vezels gebruikt worden die van tevoren bekleed zijn met een polymeer, verschillend van het kunststof matrixmateriaal, bijvoorbeeld om de vezels te beschermen bij het hanteren of om een betere hechting te 30 verkrijgen van de vezels aan de kunststof van de monolaag. Bij voorkeur worden onbektelede vezels gebruikt.

Het kunststof matrixmateriaal in de werkwijze volgens de uitvinding heeft een 100% modulus van ten minste 3 MPa. Hiermee wordt bedoeld een secant modulus gemeten volgens ISO 527 bij een rek van 100%.

35 Geschikte matrixmaterialen zijn thermoplastische materialen, speciaal

geschikt zijn die matrices die kunnen worden aangebracht als dispersie in water. Geschikte polymeren materialen zijn o.m: acrylaten, polyurethanen, gemodificeerde polyolefinen en etheen-vinylacetaat. Bij voorkeur is het matrixmateriaal een polyurethaan.

- 5 De 100% modulus van het kunststof matrix materiaal is ten minste 3 MPa. Bij voorkeur is de 100% modulus ten minste 5 MPa. In het algemeen is de 100% modulus kleiner dan 500 Mpa.

- Het impregneren van de versterkingsvezels met het kunststof matrixmateriaal kan bijvoorbeeld gebeuren door één of meer films van de kunststof op, onder of aan weerszijden van het vlak van de vezels aan te brengen en vervolgens tezamen met de vezels door verwarmde drukrollen te leiden. Bij voorkeur echter worden de vezels, nadat ze in een vlak parallel zijn gericht, bekleed met een hoeveelheid van een vloeibare substantie welke het kunststof matrixmateriaal van de monolaag bevat. Het voordeel hiervan is dat een snellere en betere impregnatie van de vezels verkregen wordt. De vloeibare substantie kan bijvoorbeeld een oplossing, een dispersie of een smelt van de kunststof zijn. Indien een oplossing of een dispersie van de kunststof wordt gebruikt bij het vervaardigen van de monolaag omvat de werkwijze tevens het verdampen van het oplos- of dispersiemiddel.
- 10
- 15

- De vezelrichting in elke monolaag in het antiballistisch vormdeel vervaardigd met de werkwijze volgens de uitvinding vormt een hoek met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag. Deze opbouw wordt hierna "kruiselings gelegd" genoemd. Goede resultaten worden bereikt wanneer deze hoek minimaal 45 graden bedraagt. Bij voorkeur is deze hoek nagenoeg 90 graden.
- 20

- Met versterkingsvezel wordt bedoeld een langwerpige lichaam waarvan de lengte groter is dan de afmetingen van breedte en dikte. De term versterkingsvezel omvat onder meer een monofilament, een multifilamentgaren, een band, een strook, een draad, een stapelvezelgaren en andere langwerpige voorwerpen met regelmatige of onregelmatige dwarsdoorsneden.
- 25

- De versterkingsvezels bevatten voornamelijk hoogverstrekte vezels van hoogmoleculair lineair polyetheen. Onder hoogmoleculair wordt verstaan een molecuulgewicht van ten minste 400.000 g/mol.
- 30

- Onder lineair polyetheen wordt hier verstaan polyetheen met minder dan 1 zijketen per 100 C-atomen en bij voorkeur met minder dan 1 zijketen per 300 C-atomen. Bovendien kan het polyetheen tot 5 mol.% van één of meer daarmee copolymeriseerbare andere alkenen bevatten zoals propene, buteen, penteen,
- 35

4-methylpenteen, octeen.

Bij voorkeur worden polyetheenvezels gebruikt welke bestaan uit polyetheen filamenten die zijn bereid met een gelspinproces zoals bijvoorbeeld wordt beschreven in GB-A-2042414 en GB-A-2051667. Dit proces bestaat er in wezen uit een
5 oplossing te bereiden van een polyolefine met een hoge intrinsieke viscositeit, de oplossing bij een temperatuur boven de oplos temperatuur tot filamenten te spinnen, de filamenten af te koelen onder de gelingstemperatuur zodat geling optreedt en de filamenten te verstreken voor, tijdens of na het verwijderen van het oplosmiddel. De vorm van de doorsnede van de filamenten kan hierbij worden gekozen door de keuze
10 van de vorm van de spinopening.

Bij voorkeur bevat de monolaag sterke polyetheenvezels, met een denier per filament (dpf) groter of gelijk aan 0,5. Met de meeste voorkeur worden multifilamentgarens gebruikt van ultrahoogmoleculair lineair polyetheen met een intrinsieke viscositeit van ten minste 5 dl/g, bepaald bij 135°C in decaline, en een
15 garentiter van ten minste 50 denier, welk garen een treksterkte van ten minste 35 cN/dtex en een trekmodulus van ten minste 1000 cN/dtex heeft en waarbij de filamenten een doorsnedeaspectratio van ten hoogste 3 hebben. Door deze vezels te gebruiken is gebleken dat het hoge beschermingsniveau van het antiballistische vormdeel vervaardigd volgens de werkwijze van de uitvinding verder wordt verbeterd.

20 In de werkwijze volgens de uitvinding kan de stapeling worden gemaakt uitgaande van losse monolagen. Losse monolagen zijn echter moeilijk hanteerbaar doordat ze gemakkelijk langs de vezelrichting scheuren. Bij voorkeur wordt derhalve de stapeling gemaakt van geconsolideerde monolaagpakketten welke 2 tot 8, in de regel 2, 4 of 8, kruiselings gelegde monolagen bevatten. Met geconsolideerd wordt
25 bedoeld dat de monolagen onderling hecht verbonden zijn. Zeer goede resultaten worden behaald als ook de monolaagpakketten bij verhoogde temperatuur zijn geperst en afgekoeld bij een hoge persdruk, bij voorkeur van ten minste 5 MPa.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een antiballistisch vormdeel bestaand uit een stapeling van kruiselings gelegde monolagen, waarbij elke monolaag
30 unidirectioneel gerichte versterkingsvezels en ten hoogste 30 gew.% van een kunststof matrixmateriaal bevat, de versterkingsvezels ultrahoogverstrekte polyethyleenvezels zijn en waarbij de vezelrichting in elke monolaag een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag met het kenmerk, dat het kunststof matrixmateriaal polyurethaan bevat en het vormdeel een SEA bezit bij 80°C die ten minste 100 J/(kg/m²)
35 bedraagt.

Verrassenderwijs werd gevonden, dat de vormdelen volgens de uitvinding een lage akoestische demping hebben. De akoestische demping van vormdelen met een dikte van 2 cm gemeten bij 0,5 MHz bedraagt minder dan 30 dB. De absorptie per eenheid van dikte bedraagt dus minder dan 15 dB/cm. Hierdoor zijn de
5 vormdelen gemakkelijk te onderscheiden van vormdelen vervaardigd volgens de stand van de techniek.

Voorbeelden I - XIII

10 Gebruikt materiaal

Een monolaagpakket bestaande uit twee onder een hoek van 90 graden kruiselings gelegde monolagen. De vezels zijn hoogverstrekte vezels van hoogmoleculair lineair polyetheen van het merk en type Dyneema^R SK76 met een sterkte van ca.36 cN/dtex, een modulus van ca.1180 cN/dtex en een fijnheid van ca. 2
15 denier per filament met een doorsnedeaspectratio van ongeveer 1. De monolaag bevat 18 gew. % matrixmateriaal bestaande uit polyurethaan van Baxenden Chemicals Ltd) aangebracht vanuit een waterige dispersie. De 100%-strain modulus van de matrix is 6 MPa. Het oppervlaktegewicht van het monolaagpakket is 130.5 g/m². In tabel 1 zijn dergelijke materialen aangegeven met HB25.

20

Werkwijze

Korte perscyclus: 144 van de bovengenoemde monolaagpakketten werden gestapeld tot een pakket, waarna het pakket in zijn geheel in een oven gedurende 2,5 uur werd voorverwarmd bij een temperatuur van 125°C. Het pakket werd
25 vervolgens in een pers bij de in Tabel 1 aangegeven temperatuur en druk gedurende 10 minuten geperst. Vervolgens werd het pakket onder dezelfde persdruk afgekoeld tot een temperatuur van 60°C.

Lange perscyclus: 144 van de bovengenoemde monolaagpakketten werden gestapeld tot een pakket, en vervolgens in een pers bij de in Tabel 1
30 aangegeven temperatuur en druk gedurende 65 minuten geperst. Vervolgens werd het pakket onder dezelfde persdruk afgekoeld tot een temperatuur van 60°C.

Testprocedure

De modulus van het matrixmateriaal werd bepaald volgens ISO 527. De 100% modulus werd bepaald aan stroken film van 100 mm lang (vrije lengte tussen de klemmen) en 24 mm breed. De 100% modulus is de secant modulus gemeten tussen
5 rekken van 0% en van 100%.

Van de panelen is de V_{50} gemeten volgens een Procedure afgeleid van Stanag 2920. De panelen werden geklemd op stalen frame en zonder backing beschoten met AK47 munitie bij 20 resp. 80°C. Tenminste 24 uur voorafgaande aan de test werden de panelen in een oven bij gecontroleerde temperatuur geconditioneerd.
10 Onmiddellijk voorafgaande aan de test werd het te beschieten paneel op het frame bevestigd en binnen 2 min beschoten.

Van een aantal panelen met een dikte van ca. 20 mm werd de akoestische demping bij 0,5 MHz bepaald.

15 De gebruikte methode voor het bepalen van de akoestische demping is een pulstransmissie meettechniek (frequentiebereik van 0.5 –10 MHz). Er is gemeten bij een frequentie van 0.5 MHz. De panelen voor het bepalen van de akoestische demping hebben een oppervlakte dichtheid (areal density) van ca 19/kg/m² en een dikte van ca 20 mm. De monsters waren stroken van ca 100 mm
20 breed van de zijkant van een paneel gezaagd.

Transmissie werd gemeten tussen een zender en een ontvanger op een afstand van 10 cm aan weerszijden van het monster en de akoestische koppeling werd gerealiseerd door middel van een waterstraal. De panelen werden gescand over het hele oppervlak, waarna de gemiddelde demping werd bepaald.
25

Resultaten

De verkregen v_{50} -waarden en EAS-waarden zijn als functie van de perstemperatuur en persdruk zijn vermeld in Tabel 1.

Tabel 1

PR	Materiaal	Perstijd minuten	Demping 05. MHz dB/cm	Persdruk MPa	Temperatuur °C	V ₅₀ 20°C m/s	SEA 20°C J/kg/m ²	V ₅₀ 80°C m/s	SEA 80°C J/kg/m ²
I	HB25	10	14.9	30	125	833	148	776	128
II	HB25	10		30	135	878	164	778	129
III	HB25	10		30	140	836	149	817	142
IV	HB25	10		30	140	<737	<115	741	117
IX	HB25	10	17.3	30	140	765	125	792	133
V	HB25	10		30	140	802	137	814	141
VI	HB25	10		30	140	780	129	776	128
VII	HB25	10		30	140	828	146	775	128
VIII	HB25	10		30	140	790	133	829	146
X	HB25	10		30	145			845	152
XI	HB25	10		30	145			826	145
XII	HB25	65		30	125	813	141	773	127
XIII	HB25	65		30	140	830	146	812	140
A	HB25	10	25.5	16.5	125	743	117	605	78
B	HB25	10		16.5	125	743	117	633	85

C	HB25	10		16,5	125	756	122	634	86
D	HB2	65	>40	30	140	835	148	<618!	<81
E	HB2	65		16,5	125	848	153	<631	<85
F	HB2	10	>40	16,5	125	807	139	<631	<85

Vergelijkende Experimenten

De onder de Voorbeelden beschreven werkwijze werd herhaald, bij persdrukken van minder dan 25 MPa en/of perstemperaturen van lager dan 130 C. De resultaten van deze Vergelijkende Experimenten staan vermeld in Tabel 1.

- 5 Bovengenoemde werkwijze werd herhaald voor een monolaagpakket bestaande uit vier onder een hoek van 90 graden kruiselings gelegde monolagen. De vezels zijn hoogverstreckte vezels van hoogmoleculair lineair polyetheen van het merk Dyneema SK76 (TM) met een sterkte van ca 36 cN/dtex, een modulus van 1180 cN/dtex en een fijnheid van 2 denier per filament met een doorsnedeaspectratio van ongeveer 1.
- 10 De monolaag bevat ca 18 gew. % matrixmateriaal bestaande uit Kraton (TM) aangebracht vanuit een waterige dispersie. Kraton is een styreen-isopreen-styreen triblokcopolymeer. De 100%-strain modulus van deze matrix is 1.4 MPa. Het oppervlaktegewicht van het monolaagpakket is 265 g/m². In Tabel 1 is dit materiaal aangegeven met HB2.
- 15 Uit de resultaten blijkt, dat van de volgens de werkwijze van de uitvinding vervaardigde vormdelen de SEA bij 80°C tegen AK47 altijd hoger is dan 100 J/(kg/m²).

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de vervaardiging van een antiballistisch vormdeel waarbij een stapeling wordt gemaakt van kruiselings gelegde monolagen, waarbij elke
5 monolaag unidirectioneel gerichte versterkingsvezels en ten hoogste 30 gew.% van een kunststof matrixmateriaal bevat, de versterkingsvezels ultrahoogverstrekte polyethyleenvezels zijn en waarbij de vezelrichting in elke monolaag een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag waarna de stapeling bij verhoogde temperatuur wordt geperst onder een
10 gegeven persdruk, met het kenmerk dat, het kunststofmatrixmateriaal een 100% modulus heeft van tenminste 3 MPa en de stapeling wordt geperst bij een persdruk van meer dan 25 MPa en een temperatuur tussen 125 en 150°C.
- 2 Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk dat, het kunststof matrixmateriaal polyurethaan bevat.
- 15 3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin de stapeling gedurende tenminste 60 minuten geperst wordt bij een temperatuur tussen 125 en 135°C.
4. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin gedurende 20 minuten geperst wordt bij een temperatuur tussen 135 en 150°C.
5. Antiballistisch vormdeel bestaand uit een stapeling van kruiselings gelegde
20 monolagen, waarbij elke monolaag unidirectioneel gerichte versterkingsvezels en ten hoogste 30 gew.% van een kunststof matrixmateriaal bevat, de versterkingsvezels ultrahoogverstrekte polyethyleenvezels zijn en waarbij de vezelrichting in elke monolaag een hoek vormt met de vezelrichting in een aangrenzende monolaag met het kenmerk, dat het kunststof matrixmateriaal
25 polyurethaan bevat en het vormdeel een SAE tegen AK47 kogels bezit bij 80C die ten minste 700 J/(kg/m²) bedraagt.
6. Antiballistisch vormdeel volgens conclusie 5, met een akoestische demping, gemeten bij 0,5 van minder 20 dB/cm.